

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭和57—88145

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)6月1日

C 07 C 69/06

6556—4H

発明の数 1

B 01 J 31/16

7059—4G

審査請求 未請求

C 07 C 67/37

(全 4 頁)

## ⑮ 義酸メチルの製法

⑯ 特 願 昭56—154051

⑰ 出 願 昭56(1981)9月30日

優先権主張 ⑱ 1980年10月1日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P3037089.9

㉑ 発 明 者 フランツ・ヨーゼフ・ミュラー  
ドイツ連邦共和国6706ワッペン  
ハイム・ミュラー・ツルガウ  
ウエーク1㉒ 発 明 者 ウォルフガング・シュタイナー  
ドイツ連邦共和国6701フリーデ  
ルスハイム・ハウプトシュトラ  
ーセ38㉓ 発 明 者 カール・ハインツ・ロス  
ドイツ連邦共和国6704ムッター  
シュタット・ズデーテンシュト  
ラーセ8㉔ 発 明 者 オットー・クラッツァー  
ドイツ連邦共和国6712ボーベン  
ハイム・ロクスハイム・ツーフ  
ブライヘ7㉕ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
ボツシユーストラーセ38

㉖ 代 理 人 弁理士 小林正雄

## 明 細 書

## 発明の名称

## 義酸メチルの製法

## 特許請求の範囲

1. アルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを結合するための非イオン性錯化合物形成剤を併用することを特徴とする、アルカリ金属アルコール又はアルカリ土類金属アルコールの存在下に30～150℃及び50～300パーセントで、メタノールを一酸化炭素と反応させることによる義酸メチルの製法。
2. 錯化合物形成剤として、次式



(式中  $n=2\sim 12$ ) のポリエチレングリコール構造単位を有する環状又は非環状の化合物を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. アルカリ金属アルコールとしてNa-メチラートをを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、アルカリ金属—又はアルカリ土類金属アルコールの存在下に30～150℃及び50～300パーセントでメタノールと一酸化炭素とを反応させることによる、義酸メチルの製法の改良に関する。

この方法は本発明による改良を除いては、たとえばウルマン著エンテクロペディ・デル・テヒニツシエン・ヘミー3版1958年3巻、450及び451頁により一般に知られている。

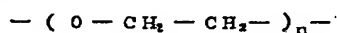
しかしこの合成の工業的実施は、反応混合物中へのアルコールの溶解度が、メタノール変換率の増加につれて減少し、そのため装置内に塩の沈殿及び付着物の生成を来すことに基づく化学工学上の難点を伴う。これによつて義酸メチルの合成ばかりでなく、反応混合物の蒸留

特開昭57-88145(2)

による仕上げ処理も妨害を受ける。したがって本発明の課題は、塩の沈殿をほとんど抑制して前記の欠点を除くことであつた。

本発明者らは、アルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを結合するための非イオン性錯化合物形成剤を併用するとき、アルカリ金属アルコラート又はアルカリ土類金属アルコラートの存在下に30～150℃及び50～300パーセントで、メタノールを一酸化炭素と反応させることにより、義酸メチルが有利に得られることを見出した。

好適な錯化合物形成剤は、特に次式



(式中 $n=2\sim12$ )のポリエチレングリコール構造単位を、錯化合物の形成能力のための特徴とする、環状又は非環状の化合物である。この化合物においては、構造単位中の酸素原子が、S又は特に-NH-により置き換えられていてもよい。

4,7,13,16,21-ペンタオキサー-1,10-ジアザビシクロ-[8,8,6]-トリコサン。

そのほか次のものも適する。

ポリエチレングリコールジアルキルエーテル(アルキル基がたとえば $C_1\sim C_4$ )、

トリエタノールアミン、

テトラアルキルエチレンジアミン(アルキル基がたとえば $C_1\sim C_4$ )。

これと近縁な及び他の好適な錯化合物形成剤は、フエクトレ及びウエバーによるアングワシテ・ヘミー91巻1979年813頁以下の総括報文に明らかにされている。

好ましくは錯化合物形成剤を、少なくともアルカリ金属一又はアルカリ土類金属カチオンに対し化学量論量で用いる。多くの場合は、カチオンの1グラム当量当り錯化合物形成剤を1.0～10.0モル用いるときに最良の結果が得られる。

錯化合物形成剤により、アルカリ金属一又はアルカリ土類金属アルコラートがほとんど溶液

中の種の普通の化合物の例は下記のものである。

1,4,7,10,13-ペンタオキサ[13]オルトシクロファン(ベンゾ-15-C-5)、

1,4,7,14,17,20-ヘキサオキサ[7,7]オルトシクロファン(ジベンゾ-18-C-6)、

1,4,7,10,17,20,23,26-オクタオキサ[10,10]オルトシクロファン(ジベンゾ-24-C-8)、

2,5,8,15,18,21-ヘキサオキサトリシクロ[20,4,0,0<sup>0,1,1</sup>]ヘキサコサン(ジシクロヘキシル-18-C-6)、

1,4,7,10-テトラオキサシクロドデカン(12-C-4)、

1,4,7,10,13-ペンタオキサシクロペンタデカン(15-C-5)、

1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン(18-C-6)、

4,7,13,18-テトラオキサー-1,10-ジアザビシクロ-[8,5,5]-エイコサン、

中に保持され、したがって本質的により少量の塩様沈殿しか生じない。さらに錯化合物形成剤は、反応混合物の蒸留による仕上げ処理に際して、特別の利点を提供する。すなわち蒸留装置内に沈殿及び付着物を生ずることなしに、義酸メチルを完全にメタノール性触媒溶液から留去することができる。

そのほか義酸メチルの合成は普通のように、すなわち30～150℃好ましくは60～120℃及び50～300パーセント好ましくは200～250パーセントで行われる。  
の一酸化炭素圧力

触媒としては、アルカリ土類金属たとえばカルシウム、ストロンチウム又はバリウムのアルコラートのほか、特にアルカリ金属であるリチウム、ナトリウム及びカリウムのアルコラートが適し、その場合常にナトリウムアルコラートの使用が最も経済的であつて特に推奨される。原則として任意のアルコールのアルコラートを使用できるが、一般にこの系に適するメタノールのアルコラート以外のアルコラートをあえて

用いる理由はない。

特開昭57- 88145(3)

触媒の量は通常はメタノールの1モル当りアルコラート0.001~0.1モル好ましくは0.001~0.01モルである。

実施例1~9及び比較例1V~3V

メタノール各100ml(25モル)を、90℃でそれぞれアルカリ金属メチラートaモル及び錯化合物形成剤bモルの存在下にpバーの一酸化炭素圧力で、時間が経過する間に酸メチルに変わる。酸メチルの収率、反応混合物の色及び生ずる塩沈殿<sup>の量</sup>について試験結果を下記表に一括して示す。

BEST AVAILABLE COPY

実施例1~9及び比較例1V~3V

例	圧力 p [ノール]	時間 t [時間]	アルカリメチラート a [モル]	錯化合物形成剤 b [モル]	反応混合物の色	鉄塩メチルの収率 [%]	沈殿 [g]		
1V	250	3	Na	0.006	—	—	黄色	98.0	1.13
1	"	"	"	"	ポリエチレングリコール混合物 HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>n</sub> -H、 n=3~10	0.005	黄色	98.0	0.5
2	"	"	"	"	"	0.01	黄色	98.0	0.1
3	"	"	"	"	クローネンエーテル1,4,7, 10,13- <del>(15-クラウン-5)</del> ペンタオキサシクロペンタ デカン(15-クラウン-5)	0.01	無色	96.0	0.15
4	"	"	"	"	ジエチレングリコールジメ チルエーテル	0.015	帯褐色	94.2	0.44
2V	200	8	Li	0.003	—	—	黄色	92.5	0.56
5	"	"	"	"	4,7,13,18-テトラオキサ -1,10-ジアザビシクロ (8,5,5)-エイコサン	0.002	帯褐色	93.0	0.24
6	"	"	"	"	テトラメチルエチレンジアミン	0.016	黄色	93.3	0.10

特開昭57- 88145 (4)

7	"	"	"	"	トリエタノールアミン	0.005	黄 色	93.6	0.11
3V	230	"	Na	0.006	—	—	黄 色	94.6	0.44
8	"	"	"	"	4,7,13,16,21-ペンタオ キサ-1,10-ジアザビシクロ - (8,8,5) -トリコサン	0.002	無 色	99.0	0.10
9	"	"	"	"	1,4,7,10,13-ペンタオキ サシクロペンタデカン	0.002	帯褐色	91.6	0.11

BEST AVAILABLE COPY

出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト  
代 理 人 弁理士 小 林 正 雄